

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07235294 A**

(43) Date of publication of application: **05.09.95**

(51) Int. Cl
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 10/40

(21) Application number: **06022283**

(22) Date of filing: **21.02.94**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **TERAOKA TAKAHIRO**
YAMAURA JUNICHI
KOBAYASHI SHIGEO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery with less gas evolution in high temperature storage, high safety by using high capacity graphite, and high capacity.

CONSTITUTION: Graphite in which R value (I_{1360}/I_{1580}) indicating by the ratio of peak intensity (I_{1360}) of spectrum in a $1360 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ wave length region to peak intensity (I_{1580}) of spectrum in a $1580 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ wave region in spectrum analysis using argon ion laser beam whose wave length is 5145 \AA ; is 0.15 or more, preferably

0.20 or more, and half-power band width $\Delta\nu_{1580}$ of spectrum in a $1580 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ wave region is less than 25 cm^{-1} , preferably less than 23 cm^{-1} is used as a negative active material in a nonaqueous electrolyte secondary battery.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-235294

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02	D			
4/58				
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全7頁)

(21) 出願番号 特願平6-22283

(22) 出願日 平成6年(1994)2月21日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 寺岡 孝浩

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 山浦 純一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 小林 茂雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

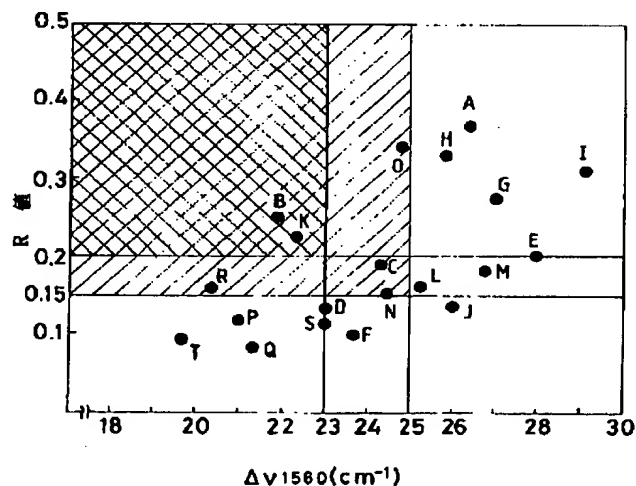
(74) 代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【目的】 高温保存時のガス発生量が少なく、かつ高容量の黒鉛を用いて安全性が高く、かつ高容量の非水電解液二次電池を提供する。

【構成】 波長5145 Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $1580 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ の波長域におけるスペクトルのピーク強度 (I_{1580}) に対する $1360 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ の波長域におけるスペクトルのピーク強度 (I_{1360}) の比率で示されるR値 (I_{1360}/I_{1580}) が0.15以上、好ましくは0.20以上であり、かつ $1580 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ の波長域におけるスペクトルの半価幅 $\Delta \nu_{1580}$ が 25 cm^{-1} 未満、好ましくは 23 cm^{-1} 未満である黒鉛を非水電解液二次電池の負極活物質として用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 波長5145Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $1580 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ の波長域におけるスペクトルのピーク強度 (I_{1580}) に対する $1360 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ の波長域におけるスペクトルのピーク強度 (I_{1360}) の比率で示されるR値 (I_{1360}/I_{1580}) が0.15以上であり、かつ $1580 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ の波長域におけるスペクトルの半価幅 $\Delta \nu_{1580}$ が 25 cm^{-1} 未満である黒鉛を負極活物質として用いることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 前記R値 (I_{1360}/I_{1580}) が0.20以上であり、かつ前記半価幅 $\Delta \nu_{1580}$ が 23 cm^{-1} 未満であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は炭素材を負極活物質に用いる非水電解液二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有機電解液を用い、リチウムなどのアルカリ金属を負極活物質とするリチウム二次電池は、水溶液の二次電池に比べてエネルギー密度が高くなることから注目を集めている。しかしながら、金属リチウムを負極とした場合、充電によって生ずる活性なリチウムが電解液の有機溶媒と反応することや、析出したリチウムがデンドライト状に成長し、析出リチウムと溶媒との反応により絶縁層が形成されるために電子伝導性のないリチウムが生成すること (R. Selim and Bro, J. Electrochem. Soc, 121, 1457 (1974) など) により、リチウム極の充放電効率が悪い。また、デンドライト状に成長したリチウムにより電池の内部短絡が発生するなどの問題点があり、実用的に十分なリチウム二次電池は得られていない。このような問題を回避し得るもので、他に、高エネルギー密度が期待できる電池系として、炭素材を負極体とした非水電解液二次電池が提案された。この電池系はすでに一部商品化されていて、正極には LiCoO_2 を用いている。

【0003】 リチウム二次電池における負極の炭素材の役割は、充電で Li を取り込み、放電でそれを放出するもので、いわゆる Li を担持する母体として働く活物質である。

【0004】 一般に炭素材は黒鉛系、カーボンブラック系、非晶質系などきわめて多くの種類があり、各々その形態も物性も大きく異なっている。リチウム二次電池用の負極材料として炭素材が注目されてから、負極としての最適な炭素材を選択する試みが多くなされ、炭素材の物性と負極特性についても多くの議論がなされてきた。例えば、充放電容量はその炭素材中に可逆的に担持し得る Li の量を意味し、黒鉛の場合、その理想的な結晶で

は黒鉛の層間に理論的に C_6Li まで Li が担持し得るといわれている。また、リチウム二次電池用の負極活物質としての炭素材に関する出願も多くなされており、多くは炭素材の物性を特定したものである。例えば、粒度、純度、表面積に関したものの、X線回折分析から得られた結晶性パラメータである d_{002} 面間隔や結晶子の大きさ L_c 値に関したものの、さらにはラマンスペクトルのラマン強度比 (1580 cm^{-1} のスペクトル強度と 1360 cm^{-1} のスペクトル強度との比; R値) に関したものの (特開昭63-124380号公報, 特開平2-267873号公報) がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らの鋭意検討の結果、炭素材の中でも黒鉛 (結晶性の発達した炭素材で人造黒鉛、天然黒鉛等がある) が比較的高容量を示すことがわかった。そこで、特に黒鉛に注目して検討を進めてきた。一般に黒鉛には天然に産出する天然黒鉛と人工的に合成する人造黒鉛がある。天然黒鉛は化石燃料が高温高压下で黒鉛化したもので、一般に純度は低い。そこで、高純度化処理を施して使用する場合が多い。人造黒鉛は易黒鉛性 (黒鉛になり易い) 素材、例えば、石油ピッチ、石炭ピッチ、コークスなどを出発物質として 2500°C 以上の高温で熱処理 (黒鉛化処理ともいう) して得られる。いずれも結晶性が発達した炭素材である。しかし、黒鉛といっても、その出発物質の違い、処理温度、処理時間を含めた黒鉛化処理条件の違いで結晶性パラメータである d_{002} (X線回折法による (002) 面の面間隔) や L_c 値 (C軸方向の結晶子の大きさ) なども一様ではなく、さらには、粒度、表面積、純度などのパラメータの違いなどもあり、負極特性はそれらによって大きく左右されることがわかっている。例えば、X線回折法で求めた結晶性パラメータがほとんど同一にもかかわらず、容量が大きく異なるなどの結果が得られている。このように黒鉛ひとつをとっても大きな幅があることから、負極特性と黒鉛の物性の関係をさらに深く掘り下げて見極める必要がある。ただし、本発明者らがこれまで行ってきた黒鉛に関する検討から、いくつか経験的に導き出された方向というものがある。ひとつは、高容量を得るためには少なくとも d_{002} が 3.37 \AA 以下で、 L_c 値が 500 \AA 以上の黒鉛であること、また安定な負極特性を得るためには少なくとも99.5%以上の純度であること、そして出発物質としては石油系の素材が好ましいことなどである。しかし、このように黒鉛をある程度特定しても十分ではなく、これらの範疇に含まれる黒鉛が比較的高容量を示すといっても、やはり個々に比べれば容量に明確な差が存在する。さらに容量ばかりでなく、黒鉛を負極活物質に用いた電池では、充電状態 (リチウムが黒鉛中に担持された状態) で高温保存 (例えば、 60°C で20日間貯蔵するなど) を行うと黒鉛表面から著しいガス発生が起こり電池内圧が上昇する

ものがあることがわかった。特に内圧上昇が著しい場合、電池破裂の危険を招くこともあり、きわめて重要な問題となっている。安全性は最優先されるべき課題でもあり、現在のところこの問題を回避するために、内圧上昇がある時点に達すると防爆弁が作動しガスを抜くなど、機械的な工夫がなされているが本質的な解決とはなっていない。

【0006】従来、負極活物質として用いる炭素材に関してはいくつかの提案がなされているが、特に充電状態で高温保存を行うとガスが発生するという上記課題に関しては解決策はもちろんのこと、十分な説明がなされているものも見当たらない。

【0007】本発明はこの課題を解決するもので、高容量であり、かつ充電状態での高温保存時におけるガス発生量の少ない炭素材、特に黒鉛を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の非水電解液二次電池は、波長 5145Å のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $1580\pm100\text{cm}^{-1}$ の波長域におけるスペクトルのピーク強度 (I_{1580}) に対する $1360\pm100\text{cm}^{-1}$ の波長域におけるスペクトルのピーク強度 (I_{1360}) の比率で示されるR値 (I_{1360}/I_{1580}) が0.15以上であり、かつ $1580\pm100\text{cm}^{-1}$ の波長域におけるスペクトルの半価幅 $\Delta\nu_{1580}$ が 25cm^{-1} 未満である黒鉛を負極活物質として用いるようにした。

【0009】なお、前記R値 (I_{1360}/I_{1580}) が0.20以上であり、かつ前記半価幅 $\Delta\nu_{1580}$ が 23cm^{-1} 未満であることが好ましい。

【0010】これにより、高容量であるばかりでなく、高温保存中のガス発生量の少ない負極が実現でき、高エネルギー密度で、かつ安全性にもすぐれたリチウム二次電池が提供できるものである。

【0011】

【作用】一般に、黒鉛は図1に示すように炭素の六角網面で構成された層が積み重なった層状結晶からなる単位結晶子の集合体である。そして、層面と垂直な面をエッジ面 (図1中A)、並行な面をベーサル面 (図1中B) と呼んでいる。上記ラマンスペクトルから得られたR値は黒鉛化度、結晶の配向性に関与するパラメータであり、特に黒鉛のエッジ面とベーサル面の露出度合いを示すパラメータでもある。この場合、R値が大ならエッジ面が多く露出しており、R値が小ならベーサル面が多く露出していることになる。上記ガス発生は黒鉛の表面でその反応が生ずるものであり、結果的にR値が大きくなるほどガス発生量が少なくなる事実は黒鉛表面のエッジ面の割合が多くなるほどガス発生量が少なくなる傾向を示している。すなわち、ガス発生は、選択的にベーサル面が関与して起こると考えられる。ベーサル面が関与し

て起こるガス発生の詳細なメカニズムについては定かではないが、ベーサル面には π 電子が大きく広がった電子密度の高い状態が存在しており、この電子がガス発生反応に関与していると思われる。従って、ベーサル面がなるべく表面に露出していない黒鉛が好ましいと考えられる。また、黒鉛を負極に用いた場合の充放電反応は黒鉛層間へのLiの挿入放出反応であるため、層の入口、すなわちエッジ面が外側に露出しているほうがより好ましい形態ともいえるので、ガス発生ばかりでなく電極反応という観点からもR値が大きいは有利である。一方、容量は黒鉛の層間に入り得るLi量で決まり、層状結晶の完成度が高いほど理論容量の 372mAh/g

(C₆Liに相当) に近づくと考えられる。すなわち、黒鉛の単位結晶子の結晶性が高いほど容量は大きくなることが予想される。従って、個々の単位結晶子の結晶性が高く、かつ表面にエッジ面が多く露出した形態の黒鉛材料は高容量でかつ高温保存時のガス発生量の少ないすぐれた負極材となり得る。なお、R値と $\Delta\nu_{1580}$ の最適値については、実施例の項で詳しく述べる。

【0012】

【実施例】以下本発明の実施例について、図を参照しながら説明する。

【0013】図2は、本発明の実施例に用いた直径20mm、高さ1.6mmのコイン形電池の断面図である。1はステンレス製ケース、2はステンレス製封口板、3は金属リチウムで封口板2の内面に圧着されている。4はポリプロピレン製セパレータである。5は負極活物質の黒鉛と結着剤のフッ素樹脂を重量比95:5で混合し、増粘剤を加えペースト状にし銅箔6に0.2mmの厚みで塗布した後、80℃で10分乾燥し、圧延ローラーで0.1mmの厚みまで圧延し、直径12.5mmに打ち抜いた負極板である。7はポリプロピレン製ガスケットである。電解液は炭酸エチレン (EC) と炭酸ジエチル (DEC) を体積比50:50の配合比で混合した混合溶媒に、電解質として6フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) を1mol/lの濃度に溶解したものである。このコイン形電池を用いた充放電は0.1mA定電流で充電 (黒鉛中にLiが挿入される反応で電圧が下がる方向) 終止電圧を0V、放電 (黒鉛中からLiが放出される反応で電圧が上がる方向) 終止電圧を1Vとして行った。なお、この種の電池の場合、初期に充電電気量の一部が不可逆に働くこともあり、充放電容量が安定する3サイクル目の放電容量を本実施例で比較の対象とする黒鉛の容量とした。

【0014】図3は、本発明の実施例に用いた充電状態の負極の高温保存時に発生するガス捕集用装置の断面図である。11はテフロン容器、12はガス捕集用の目盛りつき筒、13は上記コイン形電池から取り出した充電状態の黒鉛負極、14は電解液 (コイン形電池の場合と同じ) である。ガス発生量の測定はガス捕集用装置を構

成した後、テフロン容器 11 を密封し、85℃の恒温槽に3日間保存し、その間に黒鉛負極 13 から発生したガスをガス捕集用の目盛りつき筒 12 で捕集して行った。

【0015】本実施例では、負極活物質として複数の炭素材メーカーから入手した人造黒鉛、天然黒鉛の中から、上述した経験則に従い、少なくとも d002 が 3.37 Å 以下で、L 値が 500 Å 以上で、純度が少なくとも 99.5% 以上である 20 種類の黒鉛を選択して用いた。また、人造黒鉛の場合はその出発物質が石油系の素材であるものを選択した。ただし、天然黒鉛の出発物質は当然のことながら不明である。なお、ここで選択した黒鉛は上記経験則に基づいて限定した条件以外は完全に無作為に選んだものである。上記 20 種の黒鉛（サンプル No. A～T でアルファベット順に表記）の内、No. A～O の 15 種は人造黒鉛であり、No. P～T の 5 種は天然黒鉛である。

【0016】表 1 には、上記 20 種類の黒鉛について、アルゴンレーザーラマンスペクトルで得られた結果（R 値、 $\Delta\nu_{1580}$ ）と、上記コイン形電池により得られた活物質重量当たりの放電容量、および上記ガス捕集用装置を用いて測定したガス量を示した。

【0017】

【表 1】

サンプル No.	R 値	$\Delta\nu_{1580}$ (cm^{-1})	容量 (mAh/g)	ガス発生量 (cc/g)
A	0.37	26.4	282	0.3
B	0.25	21.9	360	0.3
C	0.19	24.3	335	2.2
D	0.13	23.0	360	8.5
E	0.20	28.0	270	0.8
F	0.10	23.7	334	10.1
G	0.27	27.0	280	0.4
H	0.33	25.8	270	0.6
I	0.31	29.1	264	0.4
J	0.14	26.0	297	5.5
K	0.23	22.3	350	0.9
L	0.16	25.2	280	2.2
M	0.18	26.8	263	2.0
N	0.15	24.4	316	1.0
O	0.34	24.8	326	0.3
P	0.12	21.0	370	7.4
Q	0.08	21.4	354	10.5
R	0.16	20.4	353	3.0
S	0.12	23.0	350	6.0
T	0.19	19.7	362	9.0

【0018】図 4 は、全サンプルの R 値と $\Delta\nu_{1580}$ の関係をプロットしたものである。図 4 を見ると、R 値と $\Delta\nu_{1580}$ の間には R 値が大きくなると $\Delta\nu_{1580}$ が大きくなる傾向がわずかながら見られるが、明確な相関性ではなく、どちらかという互いに独立した因子として捉え得

るものである。ただ、人造黒鉛に比べて天然黒鉛（No. P～T）の場合は比較的 R 値も $\Delta\nu_{1580}$ も小さい傾向にある。また、ここで選択した黒鉛の R 値は 0.08～0.37 の範囲にあり、 $\Delta\nu_{1580}$ は 19.7～29.1 の範囲にあった。黒鉛の選択はほぼ無作為で行っていることもあり、おそらく黒鉛として分類される炭素材料はほぼこの範囲に収まると考えられる。

【0019】図 5 は R 値と放電容量の関係をプロットしたもので、R 値と放電容量の間には明確な相関性は見られない。

【0020】図 6 は R 値とガス発生量の関係をプロットしたもので、明らかに相関性が見られる。図 6 から明らかに、R 値が大きくなるほどガス発生量が少なくなる傾向がある。特に、ガス発生量に関しては R 値と相関する 3 つの領域に大きく分けられることがわかった。一つは、最もガス発生量の大きい領域で、R 値では 0.15 未満の領域に相当する。次は、ガス発生量の比較的少ない領域で、R 値では 0.15 以上、0.20 未満の領域に相当する。そして、ガス発生量のきわめて少ない領域である R 値が 0.20 以上の領域である。従って、ガス発生量の観点から見れば、R 値は 0.15 以上、好ましくは 0.20 以上であることが望ましい。

【0021】図 7 は $\Delta\nu_{1580}$ と容量の関係をプロットしたもので、明らかに相関性が見られる。図 7 から明らかに、 $\Delta\nu_{1580}$ が大きくなるほど容量が小さくなる傾向がある。特に、容量に関しては $\Delta\nu_{1580}$ に相関する 3 つの領域に大きく分けられることがわかった。一つは、最も容量の大きな領域で、 $\Delta\nu_{1580}$ は 23 cm^{-1} 未満の領域に相当する。次は、比較的容量の大きな領域で、 $\Delta\nu_{1580}$ は 23 cm^{-1} 以上、25 cm^{-1} 未満の領域に相当する。そして、比較的容量の小さな領域である $\Delta\nu_{1580}$ が 25 cm^{-1} 以上の領域である。従って、容量の観点から見れば、 $\Delta\nu_{1580}$ は 25 cm^{-1} 未満、好ましくは 23 cm^{-1} 未満であることが望ましい。

【0022】図 8 は $\Delta\nu_{1580}$ とガス発生量の関係をプロットしたもので、明確な相関性は見られない。

【0023】図 9 は以上の結果をまとめたもので、横軸に $\Delta\nu_{1580}$ 、縦軸に R 値をとって、容量ならびにガス発生量の両方の観点から好ましい領域を示したものである。すなわち、R 値が 0.15 以上で、かつ $\Delta\nu_{1580}$ が 25 cm^{-1} 未満の領域（図 9 中斜線部分）の黒鉛（例えば、本実施例に用いたサンプルでは、No. B, C, K, N, O 及び R がこれに相当する）を用いれば、容量が大きく、かつガス発生量も少ない負極活物質となる。さらに好ましくは、R 値が 0.20 以上で、かつ $\Delta\nu_{1580}$ が 23 cm^{-1} 未満の領域（図 9 中網目線部分）の黒鉛（例えば、本実施例に用いたサンプルでは、No. B と K がこれに相当する）である。

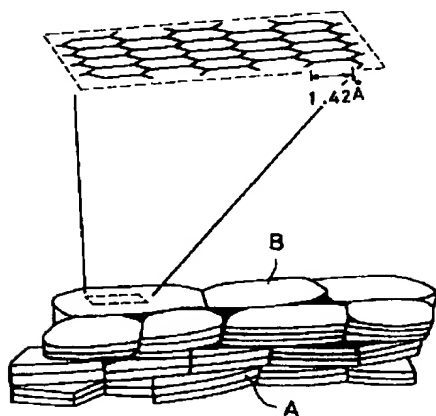
【0024】以上のように、波長 5145 Å のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析におい

て、 $1580 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ の波長域におけるスペクトルのピーク強度 (I_{1580}) に対する $1360 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ の波長域におけるスペクトルのピーク強度 (I_{1360}) の比率で示されるR値 (I_{1360}/I_{1580}) が0.15以上、好ましくは0.20以上であり、かつ $1580 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ の波長域におけるスペクトルの半価幅 $\Delta \nu_{1580}$ が 25 cm^{-1} 未満、好ましくは 23 cm^{-1} 未満である黒鉛を負極活物質として用いることで、高容量でかつ安全性に優れたリチウム二次電池を提供することができるものである。

【0025】なお、本発明に係わるところの黒鉛は円筒形、角形等各種形状の非水電解液二次電池に適用することができるが、特に、角形電池は円筒形電池に比べて電池の内圧上昇で形状が変形しやすい短所があり、本発明の黒鉛はガス発生が抑制できる点で、特に角形電池には有効な負極活物質といえる。

【0026】なお、本発明の実施例では、電解液として炭酸エチレン (EC) と炭酸ジエチル (DEC) を体積比50:50の配合比で混合した混合溶媒に、電解質として6フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を1モル/lの濃度に溶解したものをを用いたが、他の溶媒、例えば炭酸エステル系では炭酸メチルエチル (EMC)、鎖状エステル系では酢酸メチル (MA)、プロピオン酸メチル (MP) などを含む混合溶媒でも、ガス発生特性、ならびに容量特性は同様の傾向が得られている。

【図1】



* 【0027】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、表面の配向性と単位結晶子の結晶性の観点から選択した本発明の黒鉛を負極活物質として用いることにより、高容量で、かつ安全性の高いリチウム二次電池が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】黒鉛の単位結晶子の集合体の概念図

【図2】コイン形電池の断面図

【図3】ガス捕集用装置の断面図

10 【図4】黒鉛サンプルのR値と $\Delta \nu_{1580}$ のプロット図

【図5】R値と放電容量の関係を示した図

【図6】R値とガス発生量の関係を示した図

【図7】 $\Delta \nu_{1580}$ と容量の関係を示した図

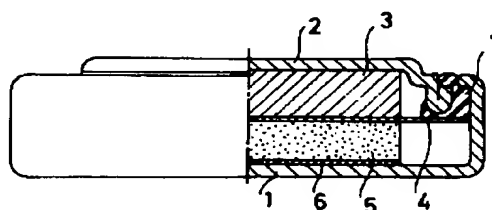
【図8】 $\Delta \nu_{1580}$ とガス発生量の関係を示した図

【図9】R値と $\Delta \nu_{1580}$ の好ましい領域を示した図

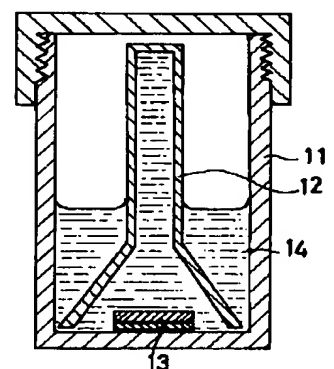
【符号の説明】

- 1 ケース
- 2 封口板
- 3 金属リチウム
- 4 セパレータ
- 5 負極板
- 6 銅箔
- 7 ガスケット
- A エッジ面
- B ベーサル面

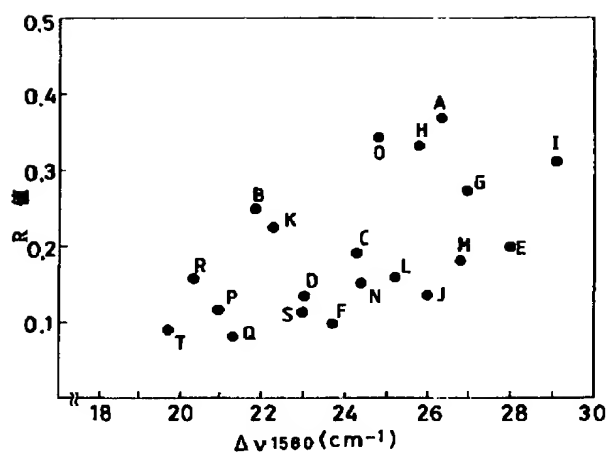
【図2】



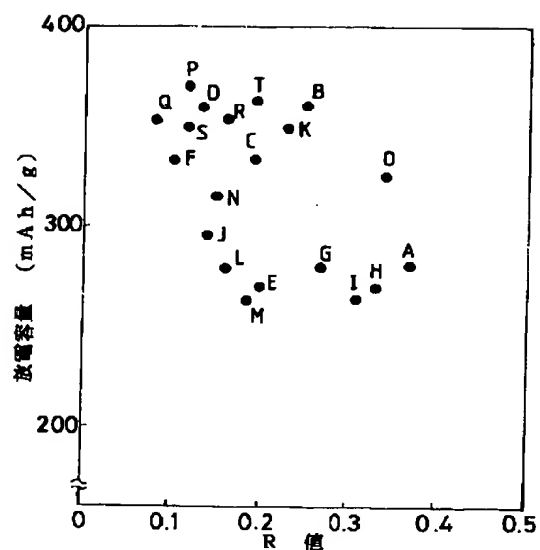
【図3】



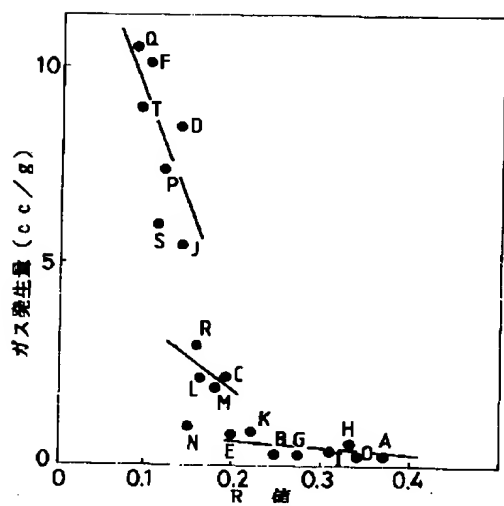
【図4】



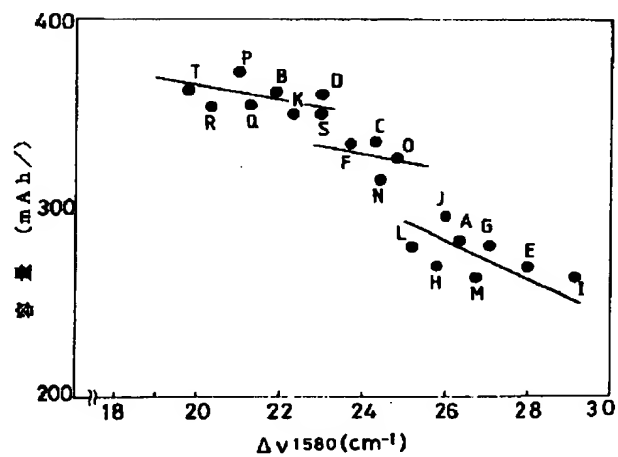
【図5】



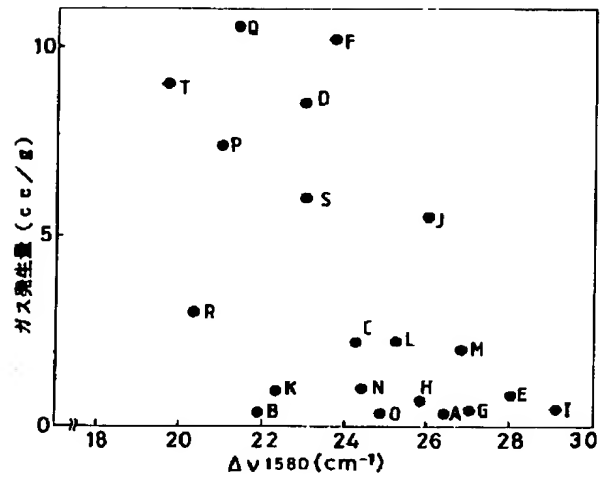
【図6】



【図7】



【図8】



【図9】

